

高纯水的 制备及检测技术

何瑞梅 王在忠 编著

科学出版社



内 容 简 介

本书系统介绍了高纯水的制备及水质的分析、检测技术。全书共十一章,根据制水流程,逐一介绍了制水工艺的全过程。对设备的选择、维护、保养,以及材质的污染及选择,树脂的再生技术,水质标准、水质分析的原理与方法等均作了详细介绍。本书附录给出了从事高纯水技术工作所必需的大量数据和图表。

本书可供从事电子、电力、航空、航天、化工、轻工、食品、冶金、医药等部门及其他企、事业单位从事纯水工作的科技人员及高等学校师生阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

高纯水的制备及检测技术/闻瑞梅,王在忠编著. —北京:科学出版社,1996

ISBN 7-03-005346-X

I. 高… II. ①闻… ②王… III. ①高纯水-制备 ②高纯水-检测

IV. TU991.21

中国版本图书馆 CIP 数据核字(96)第 04063 号

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1997 年 2 月第 一 版 开本: 787 × 1092 1 / 16

1999 年 1 月第二次印刷 印张: 20 1 / 2

印数: 1 351-3 350 字数: 476 000

定价: 38.00 元

前 言

从 1988 年《高纯水技术》一书出版,至今已经近 10 年了。10 年来,随着科学技术的发展,尤其是微电子技术的发展,集成电路进入了兆位电路时代。高集成度的集成电路制造工艺对高纯水的制备和检测技术提出了更高、更严格的要求,而且,电子、电力、航空、航天、化工、轻工、冶金、食品、医药等行业对高纯水的需求量越来越大,对水质的要求也越来越高。由于我国的水质资源匮乏,水质情况复杂,制备高纯水要付出较大的代价,因此,介绍一些高效、经济的制备高质量高纯水的技术和快速、灵敏、准确、可靠、易推广的高纯水分析技术更显得迫切而必要。

本书内容主要取材于我们近 30 年来所从事的有关高纯水技术方面的研究工作及国内外该领域的最新发展,书中主要介绍高纯水技术的物理化学基础,高纯水的制备及分析、检测技术,尤其是在《高纯水技术》一书中介绍较少,而近年来又取得迅速发展的双层 RO 技术、低浓度下 TOC 的脱除技术、CDI 技术、新材料 PVDF 的应用技术、各种膜分离技术,以及超痕量分析技术等。本书中所用数据、曲线等,大多取自我们的科研工作,其中多数经过生产实践的验证。希望本书的出版能对广大科研与生产人员掌握与应用高纯水的制备与检测技术有所帮助,更希望能对我国高纯水制备技术水平的提高有所贡献,也希望书中所介绍的各项技术能为有关企业带来好的经济效益和社会效益。

在本书的写作和出版过程中,得到了王佛松院士、王守觉院士、沈天慧院士、王启明院士的支持和帮助,并得到了中国科学院科学出版基金的资助。在此,一并表示深深的谢意。

闻瑞梅 王在忠

1995 年 12 月

目 录

第一章 高纯水与集成电路	1
1.1 概述	1
1.2 集成电路与高纯水	3
1.3 水中的杂质及其分类	4
1.4 高纯水中对集成电路有害的杂质	5
1.5 高纯水中有害杂质的去除	11
1.6 水中电解质含量与电阻率的关系	13
第二章 高纯水制备中的预处理	15
2.1 制水过程简介	15
2.2 凝聚与混凝	17
2.3 过滤及深层过滤	23
2.4 吸附	28
2.5 软化	33
2.6 脱气	36
第三章 电渗析	40
3.1 电渗析的特点	40
3.2 电渗析脱盐原理	40
3.3 电渗析中的传递过程	41
3.4 离子交换膜	43
3.5 离子交换膜的选择透过机理	46
3.6 离子交换膜的污染、中毒和保管	47
3.7 离子交换膜的膜化学和电化学指标测试	48
3.8 电渗析器的主要部件	49
3.9 电渗析器的组装	53
3.10 浓差极化的危害及控制	55
3.11 电渗析器主要性能指标的测试	56
3.12 电渗析进水水质指标及处理方法	59
3.13 电渗析器的运转与管理	61
3.14 频繁倒极电渗析器(EDR)	62
3.15 连续除盐电渗析器(CDI)	62
3.16 常见故障现象分析及解决办法	63
第四章 反渗透脱盐	66
4.1 膜分离技术简述	66
4.2 反渗透	68
4.3 反渗透膜的种类	75
4.4 反渗透膜的性能	78
4.5 反渗透装置	85
4.6 反渗透水处理系统	88
4.7 有关反渗透的计算	90
4.8 反渗透的预处理及杂质去除方法	94

4.9	反渗透的后处理及维护	97
4.10	双级反渗透	99
第五章	离子交换树脂	101
5.1	概述	101
5.2	离子交换的基本原理	101
5.3	离子交换树脂的结构	103
5.4	离子交换树脂的分类	105
5.5	离子交换树脂的性质	106
5.6	离子交换树脂性能的测试方法	113
第六章	离子交换树脂脱盐与再生	128
6.1	离子交换脱盐装置	128
6.2	离子交换树脂的污染及处理	131
6.3	大孔树脂和均孔树脂	137
6.4	离子交换树脂的再生原理	141
6.5	离子交换树脂的再生方法	141
6.6	影响树脂再生的因素	143
6.7	大孔树脂的再生	144
第七章	超过滤及精密过滤	145
7.1	超过滤	145
7.2	精密过滤	160
第八章	消毒灭菌	166
8.1	紫外线杀菌	167
8.2	臭氧消毒灭菌	173
第九章	纯水制造中的材质污染及水质监控	176
9.1	纯水制造中的材质污染及材质选样	176
9.2	纯水系统设计及系统参数计算	182
9.3	纯水制造中的水质监控	186
第十章	原水水质分析	192
10.1	水样的采集和储存	192
10.2	原水分析	198
10.3	水质分析结果的检验	240
第十一章	高纯水的分析	244
11.1	水的纯度及水质标准	244
11.2	分析方法的选择和评价	248
11.3	分析数据的处理及评价	252
11.4	水样的采集、储存和运送	261
11.5	电阻率和电导率的测定	262
11.6	金属元素的测定	269
11.7	硅的测定	278
11.8	阴离子的测定	282
11.9	有机物的测定	285
11.10	颗粒的测定	289
11.11	细菌的测定	294
11.12	高纯水中细菌内毒素的测定	297
附录	301
参考文献	317

第一章 高纯水与集成电路

1.1 概 述

水占据着地球面积的 3/4, 它的平均深度大约为 3800m, 确切地讲, 地球上水的总量为 13.8 亿立方公里。

在 5.1 亿平方公里的地球总表面积中, 有 3.61 亿平方公里被水覆盖, 也就是说, 有 71% 的地球表面被水覆盖, 水好像是很多很多, 然而地球表面的水中, 有 97.3% 是海水, 又咸、又苦、又涩的海水是难以直接利用的; 淡水仅占 2.7%, 而淡水中的 70% 又是以冰川的形态存在于地球的南北两极, 距缺水地区甚远。所以人类真正能利用的淡水资源仅是总水量的 0.2%, 虽然也曾有将两极冰运到缺水地区的计划, 但耗资甚大。

在世界各国中, 论水量我国占第六位, 但由于我国人口众多, 所以按人均水占有量来说, 我国排在世界第 88 位, 实在是一个“贫水国”。

特别是我国水资源的分布十分不均衡。就地域分布来讲, 有 90% 的地表水和 70% 以上的地下水分布在南方, 但是我国目前有 2/3 的耕地是在北方; 就水资源的空间分布来讲, 我国东南沿海地区年降水量超过 1600mm, 而在我国西北地区年降水量却小于 200mm, 属于干燥气候, 这就造成我国北方 17 个省市经常干旱缺水, 而南方又经常洪涝为患。不仅如此, 我国水资源的时间分布也很不均衡, 例如, 我国东部虽降雨量较多, 但农作物需水的春季又常常干旱, 有限的一点雨水, 大部分集中在夏秋之间的三四个月。虽有八万多座水库, 但截留的雨水只占降水量的百分之几, 宝贵的淡水资源直泄大海, 付诸东流。据 1994 年 6 月 19 日《北京晚报》报道, 水利专家预测, 到 2000 年仅华北地区缺水将达 200 多亿立方米。

表 1.1 给出了按水的体积(km^3)计算, 地球上淡水的分布情况。

冰川地下水	24364.0
地下水	10530.0
土壤水	16.5
淡水湖水	91.0
沼泽水	11.5
河水	2.1
大气水	12.9
生物水(生命有机体中的水)	1.1

1.1.1 水是生命的摇篮

生命离不开水。人体内的水分大约占人体重的 65%, 如果失去 10%—20% 的水, 人就

要死亡。在水母身体中含水量占其体重的 95%，鱼类体内的水分可达体重的 70%—80%，陆地上的生物，体内的水分也可占其体重的 50% 以上。水对生物体的重要作用，还在于水是生物新陈代谢的介质，生物从外界环境中吸取营养，再通过水把各种营养物质输送到机体的各个部分，再通过水把代谢物排除机体外，水作为介质将生物体的营养和代谢过程联系起来，这样一个过程，维持着生物的生命活力，所以说水是生命产生、存在、发育和繁衍的基本前提，没有水就没有生命。

1.1.2 水在工农业中的作用

水是农业的命脉，是工业发展的重要条件，一个人一年的食物大约需 600 吨水，栽培 1 公斤的粮食、蔬菜需 2 吨水，一亩小麦则需四五十吨水。

没有任何一个工业或科研部门不用水。炼钢厂，炼 1 吨钢需要用 200 吨水；生产 1 吨纸约耗 250 吨水；生产 1 吨人造纤维耗水 1000 吨；发 1 千瓦时电，需耗水 200—500 吨；采 1 吨煤需 50 吨水……，这样算来，人类直接、间接耗用水量是何等的惊人啊！

据估计到 2000 年，全世界每年的总需水量可达 6000km³，其中工业用水占 32%，农业用水占 58%。水源严重不足，这就需要开源、节流。而各个行业对水质的要求还不一样，以“硬度”指标为例，制糖用水要求硬度为 5，纺织用水硬度为 2，生产胶卷用水硬度为 3，锅炉用水总硬度必须小于 1，电子工业、制药工业、试剂工业用水硬度小于 0.05，等等。因此为满足各行各业的特殊要求，就要制备出纯度不同、指标各异的水。

1.1.3 水的污染

据统计，作为构成生态系统和环境的重要元素，水是不可替代的，又是有限的，因而应该十分珍惜地使用它。全民都来保护它，使其不受或少受污染。人类每年将大约 5 亿吨颗粒物、2 亿吨二氧化硫、百亿吨二氧化碳、2.5 亿吨一氧化碳、数千万吨的氮氧化物以及 4 千多亿吨的废水和数百亿吨的固体废弃物排入环境，造成了严重的大气、水体、土壤的污染，其中水质污染最为明显。据 1979 年统计，全国每天排放的生活污水和工业废水达 7880 万吨，这些未得处理的污水排放到水体中，使地表有限的一点水资源遭到污染，进一步加剧了原已存在的“水危机”。

许多的污染物是不易被人们察觉的，它的浓度极小，但经过生态系统中食物链的富集后却可以成千上万倍地增长，并在生物体内积累起来，例如：散布在大气中的浓度为 0.000003mg/L 的 DDT，浓度很低，可是降落在海中被浮游生物吞食后，可富集 1300 倍，其 DDT 的浓度则为 0.004mg/L，鱼类吞食这些浮游生物后，可富集 143000 倍，小鱼体内 DDT 浓度可达 0.43mg/L，小鱼再被大鱼吃掉在大鱼体内富集后，DDT 浓度在大鱼体内可达 1.57mg/L，又富集了 522000 倍，若鱼再被水鸟吞食，其浓度可达 25.7mg/L，富集 8580000 倍，人若食用了这种水鸟，在人体内富集可到 1000 万倍，这就造成了严重的后果。所以人类必须尽最大的努力保护仅有的水资源，减少污染物进入水体。目前，保护水资源，治理水污染，已成为世界各国十分紧迫的任务。

由于水是一种良好的溶剂，能溶解各种固态、液态和气态的物质，因此天然水中含有各种盐类和化合物，溶有 CO₂，还有胶体（包括硅胶和腐殖质胶体），天然水中还存在大量的非溶解物质，包括粘土、砂石、细菌、微生物、藻类、浮游生物、热原等等。另外还包括由于

排放造成的废水、溶解在水中的废气和废渣等有害的物质。因此,自然界的水是不纯的,所谓的纯水和高纯水是要通过很复杂的工艺才能制造出来的。

1.2 集成电路与高纯水^[1-6]

半导体器件,特别是大规模、超大规模集成电路的制作,是一种复杂的、综合性的加工技术,需要用高纯材料、高纯试剂、高纯气体和高纯水,并需具有洁净环境等条件。随着大规模和超大规模集成电路的飞速发展,集成度越来越高,线条越来越细,对制作工艺的要求也越来越严格,如果在制作过程中带入过量的杂质,就会破坏器件结构的完整性,因而影响其性能,严重的污染还可导致器件完全失效。大规模集成电路的元件密度极高。例如,64K DRAM(动态随机存取器)约含12—13万个元件,256K DRAM约含50万个元件,在这样高的元件密度下,哪怕是局部区域结构成分的完整性遭到一点破坏,亦会导致器件失效。

众所周知,在半导体分立器件和集成电路的制作工艺中,都直接或间接地与高纯水有关。在半导体制作工艺中,80%以上的工序需要进行化学处理,而化学处理是离不开高纯水的;有一半以上的工序硅片与水接触后紧接着就进入高温过程,此时水中杂质就会进入硅片,导致器件性能下降,成品率降低,因此提高水质和制取高纯度的水已成为当今发展大规模集成电路的一项十分重要的基础技术了。

1.2.1 集成电路的发展

作为现代发达国家经济发展的重要支柱之一,集成电路产业的发展十分迅速。70年代初期,国外已经进入大生产的代表产品是1K位的DRAM,它的技术水平是 $10\mu\text{m}$ 的光刻线条宽度。到80年代初期,大生产产品的代表则是64K DRAM,其技术水平是 $3\mu\text{m}$ 的光刻线条宽度。1989年,代表产品是4M位DRAM, $0.8\mu\text{m}$ 的光刻线条宽度。目前国际上先进的集成电路制作技术是:直径为6—8英寸*的大直径硅片, $0.5\mu\text{m}$ 的光刻线宽(其研究水平已达 $0.1—0.2\mu\text{m}$)技术,256M位的DRAM。

1.2.2 集成电路对高纯水水质的要求

高纯水是指化学纯度极高的水。随着工业的发展,特别是电子工业的发展,提出了制备电阻率为 $18\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ (25°C),各种电解质含量为 1mg/L ,粒径小于 $0.5\mu\text{m}$ 的微粒1个/mL,细菌总数1个/mL的高纯水的要求。以超大规模集成电路为例,它的生产过程中有近60道工序,其中80%以上的工序需要用高纯水,一个年产500支CMOS晶体管的工艺线,一年需要3600吨高纯水,平均生产一支管子需7吨高纯水,多么惊人的数字。可以说,没有高纯水就没有电子工业,而没有电子工业就谈不上四个现代化。

半导体工艺,特别是大规模及超大规模集成电路制造工艺,对高纯水的要求非常高。表1.2列出了16K位至1M位的DRAM超大规模集成电路对水质的要求。由表中可以明显看出,能否制备出合乎要求的高纯水以及能否检测出水中的超微量杂质,已成为提高

* 1英寸=2.54厘米。

集成电路产品质量的关键。

表 1.2 不同集成度的 DRAM 对水质的要求

DRAM 集成度		16K	64K	256K	1M
电阻率 ($M\Omega \cdot \text{cm}$, 25°C)		15	15—16	17—18	18
颗粒	粒径(μm)	0.2	0.2—0.1	0.1	0.1—0.05
	数量(个/mL)	200—300	50—150	20—50	
总有机碳(mg/L)		1	0.5—1	0.05—0.2	0.05
细菌(个/mL)		1	0.5—1	0.02—0.2	0.01
SiO_2 ($\mu\text{g/L}$)			20—30	10	10
溶解氧(mg/L)			0.1—0.5	0.1	

1.3 水中的杂质及其分类

水中的杂质与水源有直接关系,不同的水源中杂质的成分、种类和含量也不同。一般说来水中杂质可分为五大类。

1.3.1 电解质

电解质是指在水中以离子状态存在的物质,包括可溶性的无机物、有机物及带电的胶体离子等,其中阳离子有 H^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} 等,阴离子有 Cl^- , NO_3^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , H_2PO_4^- 等,带电的胶体粒子有铁、硅、铝的化合物及有机胶体化合物等,另外还有有机酸(腐殖酸、烷基苯磺酸等)离子。电子电解质具有导电性,所以可以用测量水的电阻率或电导率的方法来反应此类杂质在水中的相对含量,以离子色谱法及原子吸收光谱法等分析方法测定水中各种阴、阳离子的含量。

1.3.2 有机物

水中所含有机物主要指天然或人工合成的有机物质,如有机酸、有机金属化合物等。这类物质体积庞大,常以阴性或中性状态存在。通常用总有机碳测定仪或化学耗氧量法分析此类物质在水中的含量。

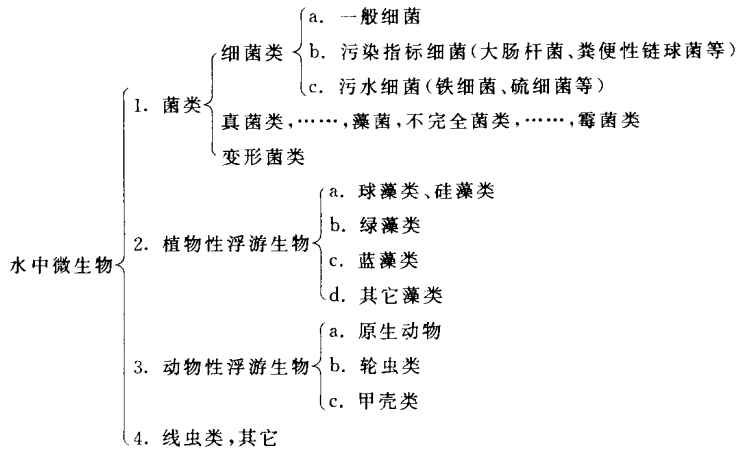
1.3.3 颗粒物质

水中的颗粒物质包括泥沙、尘埃、有机物、微生物及胶体颗粒等,可用颗粒计数器来反映这类杂质在水中的含量。

1.3.4 微生物

水中的微生物包括浮游生物和藻类等,可用培养法或膜过滤法测定其中含量,其中微

生物的组成如下：



1.3.5 溶解气体

水中的溶解气体,包括 $N_2, O_2, Cl_2, H_2S, CO, CO_2, CH_4$ 等,可用气相色谱及液相色谱和化学法测定其含量。

水中杂质按其颗粒大小的不同可与水形成三种不同的溶液:真溶液、胶体溶液和悬浮溶液。真溶液包括分散颗粒尺寸约为 $1nm(10\text{ \AA})$ 以下的低分子离子溶液。胶体溶液包括颗粒尺寸约为 $1-100nm(10-1000\text{ \AA})$ 的胶体颗粒,胶体又分为两种,一种如硅酸胶体及粘土等,是由许多分子或离子聚积而成的,另一种如蛋白质、腐殖质等有机胶体,是由高分子物质形成的。悬浮溶液中分散颗粒的尺寸约为 $100-1000nm$,最大可达毫米级,甚至用肉眼也可以见到,它与胶体溶液没有明显的界限。

天然水源中的杂质的种类和数量各不相同,即使同一水源中的水,其杂质成分与含量也随着时间、地点和气候而变化,不能一概而论。因此在设计制水工艺流程时应考虑源水在一年甚至数年内水质数据的变化,否则设计的制水系统将有可能达不到要求。

1.4 高纯水中对集成电路有害的杂质

1.4.1 快扩散杂质

在硅中, Au, Pt, Fe, Ni, Cu 等都是快扩散杂质,也是俘获中心。这些杂质的存在影响了器件的可靠性、阈值电压,导致低击穿,产生缺陷,还影响材料的少子寿命。试验证明当 Au 的浓度从 $1\mu g/L$ 增加到 $1mg/L$ 时,空穴寿命将从 $0.5\mu s$ 降至 $0.5ns$ 。

快扩散杂质还包括 K, Na 等碱金属,它们的存在严重的影响器件的性能。例如,若在硅片表面形成的 SiO_2 膜上附着有粒径为 $0.1\mu m$ 的 $NaCl$ 粒子,则由于潮解作用,它可扩展至 $\phi 50\mu m$ 的圆面积,此时 Na^+ 的表面浓度为 1.5×10^{11} 个/ cm^2 。若这些 Na^+ 均变为可移动离子,在 1000 \AA 的氧化膜层中移动,则可使 MOS 管的开启电压偏移 $0.7V$,此值足以影响产品的性能。对 PMOS 而言,在源、栅区域的 SiO_2 及硅界面处,若存在 $2mg/L$ 的 Na^+ ,就可使阈值电压由 $-25V$ 增至大于 $-12V$ 。 Na^+ 在 SiO_2 里扩散得很快,在高场强下室温漂移会造成 MOS 晶体管的阈值电压不稳,或导致 SiO_2 击穿。有报道称, Na^+ 甚至可以催化

无定形 SiO_2 在高温结晶,从而使 SiO_2 产生缺陷。

以水中所含有的 Au 和 Na 等快扩散金属为例,估计其转移至硅片表面后,在高温过程中向硅片内部扩散的深度。Au 在硅中的扩散是以间隙-替位分解扩散方式进行的,即在扩散时既有间隙式 Au_i ,又有代位式 Au_s ,当 Au_i 遇到空位(V)时,成为 Au_s 。或相反, Au_s 可分解为 Au_i 和空位 V。根据硅片中空位 Au_s 浓度和 Au 的浓度的不同,Au 可以是间隙控制扩散,也可以是空位控制分解扩散,两种不同扩散机制的扩散系数不同,前者高于后者。现考虑极微量杂质($<10^{14}\text{cm}^{-3}$)污染,若热处理温度为 1000°C ,这一数值远远低于饱和值,可认为此时的扩散机制是间隙控制扩散,Au 的扩散系数为 $D_{\text{Au}}(1000^\circ\text{C})\approx 4\times 10^{-7}\text{cm}^2/\text{s}$ 。Na 和 P 的扩散系数分别为 $D_{\text{Na}}(1000^\circ\text{C})\approx 3.4\times 10^{-6}\text{cm}^2/\text{s}$ 、 $D_{\text{P}}(1000^\circ\text{C})\approx 2.4\times 10^{-13}\text{cm}^2/\text{s}$ 。在经过热处理后,扩散结深 x_j 服从余误差函数分布:

$$x_j = 2 \left(\text{erf}^{-1} \frac{N_s}{N_b} \right) \sqrt{Dt}$$

式中 x_j 为扩散结深, N_b 为体内杂质浓度, N_s 为表面杂质浓度, D 为扩散系数, t 为扩散时间。

假定对不同杂质, N_s/N_b 值相同,则

$$\frac{x_j(\text{Na})}{x_j(\text{P})} = \sqrt{\frac{D_{\text{Na}}}{D_{\text{P}}}} \approx 3.8 \times 10^3$$

$$\frac{x_j(\text{Au})}{x_j(\text{P})} = \sqrt{\frac{D_{\text{Au}}}{D_{\text{P}}}} \approx 1.3 \times 10^3$$

上式说明,在 1000°C 下,Na 的扩散结深为 P 的 3800 倍,Au 的扩散结深为 P 的 1300 倍。

由于 Na^+ 的沾污,器件工作时会产生漂移和表面漏电, Na^+ 在 SiO_2 中的扩散速度很快, 500°C 时为 $10^{-8}\text{cm}^2/\text{s}$,远远大于水和氧的扩散速度,P,B 等则便是“望尘莫及”。在 1200°C 时 Na^+ 扩散得更快,甚至可以穿过炉膛进入管道。水、化学试剂、空气、人体等都是 Na^+ 的污染源, Na^+ 是离子污染中最严重的一种。其它重金属离子的污染亦将影响 pn 结的反向击穿特性,使漏电增加。若在 $1\mu\text{m}^3$ 的 pn 结体积内沉积 7×10^{11} 个 Cu^{+2} 离子,足以引起 pn 结的特性退化。由于 SiO_2 对金属离子的穿通扩散没有阻挡作用,因此这些离子的存在对器件尤为有害。

为了阐明 Au^{3+} , Cu^{2+} , Na^+ , Fe^{3+} , Cr^{3+} 等离子对 PN 结漏电的影响,我们进行了如下的实验:

(1) 以含不同浓度的 Au^{3+} , Cu^{2+} , Na^+ , Fe^{3+} , Cr^{3+} 等离子的水冲洗硅片,经过场氧化生长 SiO_2 ,经光刻、扩散制成 pn 结,水中杂质浓度分别由 $0.1\mu\text{g}/\text{L}$ 增至 $1\text{mg}/\text{L}$ 时, 12V 下测得的 pn 结漏电由 $[10^{-8}\text{A}/(100\mu\text{m})^2]$ 增至 $[10^{-5}\text{A}/(100\mu\text{m})^2]$ 。

(2) 用不同电阻率的水冲洗硅片,再以同样步骤制成 PN 结,测得的漏电数据如表 1.3 所示。

(3) 用不同电阻率的水冲洗硅片后,用电容-电压(C-V)法测量表面电荷密度。实验步骤如下:将用不同电阻率的水冲洗过的硅片,放入氧化炉中氧化,然后蒸发铝,经反刻铝后,再漂去背面的 SiO_2 ,经合金化后测量表面电荷密度,结果如表 1.4 所示。由表可见,清洗水电阻率越高,硅片的表面电荷密度越低。其中用 $15\text{M}\Omega\cdot\text{cm}(25^\circ\text{C})$ 的高纯水清洗比用 $12\text{M}\Omega\cdot\text{cm}(25^\circ\text{C})$ 的高压水稍差一些,这是由于 100 个大气压下的高压水的冲击作用

可降低表面残留物的残存量。

表 1.3 用不同电阻率的水清洗硅片对 pn 结漏电的影响

清洗水的电阻率($M\Omega \cdot cm, 25^{\circ}C$)	漏电($A/(0.88\mu m)^2$)
5	1×10^{-8}
10	8×10^{-9}
13	$(5-8) \times 10^{-9}$
15	$(1-2) \times 10^{-9}$
16(终端水)	10^{-9}

表 1.4 不同电阻率水清洗硅片后的 C-V 特性

清洗水及其电阻率($M\Omega \cdot cm, 25^{\circ}C$)	表面电荷密度(个/ cm^2)
5	10^{11}
15	5×10^{10}
高压水, 12	4×10^{10}
终端水, 16	2×10^{10}
超滤水, 17	1.3×10^{10}
超滤水, 18	1.2×10^{10}

(4) 用含 Na^+ 的浓度为 $67\mu g/L$ 和 $1\mu g/L$ 的高纯水处理硅片, 测可动钠离子浓度由 $10^{11}cm^{-2}$ 下降到 $1.2 \times 10^{10}cm^{-2}$ 。由此可见要得到低的界面电荷密度, 必须使用含 Na^+ 浓度低的高纯水。

1.4.2 浅能级杂质

P, As, Sb, B, Al 等杂质在 Si 中是浅能级杂质。对电子、空穴浓度有影响。P, As, Sb 作为 n 型杂质, 若过量能使 pn 结反型。Al, B 是 p 型杂质, 若过量能使 n 型硅反型。这些都是对器件不利的。

1.4.3 颗粒

颗粒可以有机的, 也可以是无机的。包括原水中的各种固体杂质尘埃。金属氧化物、制水用管材的表面脱落物, 离子交换树脂碎片以及各种膜过滤、超过滤的纤维, 活性炭的碎末, 细菌和微生物及其尸体等等。它们吸附于硅片表面, 会造成光刻缺陷, 氧化层不平整, 产生针孔, 影响制版和等离子刻蚀质量, 在蒸发、合金工序中会造成铝线短路或断路。颗粒在硅片表面的吸附既是物理吸附又是化学吸附, 用普通的方法是很难去掉。

对于颗粒污染, 要考虑其造成缺陷的大小和缺陷的个数(缺陷密度)两个方面。颗粒的粒径与产生缺陷的大小有关。颗粒的浓度与产生缺陷的密度有关。

举一例子来说明缺陷的密度与器件成品率的关系。设硅片上的缺陷密度为 4 个/ cm^2 , 则直径 4 英寸(10cm)硅片上的缺陷共有

$$\pi \frac{10^2}{4} \times 4 = 314 \text{ 个}$$

用该硅片制造 16K DRAM 电路,共设计理论管芯为 450 个。

假设 80% 的缺陷分配(落到)元件上,即有 $314 \times 80\% \approx 251$ 个坏管芯。并假设缺陷分配基本均匀。每一个缺陷都会使元件失效,每一个元件失效都会导致电路失效,则失效管芯有 251 个,那么好的管芯为 $450 - 251 = 199$ 个,这时管芯的成品率近似为 44.2%。

如果用该硅片做 64K DRAM 电路,这时管芯面积加大,管芯数目变少,假定设计有 300 个管芯,坏管芯仍为 251 个,则成品率近似 16.3%。显然成品率急剧下降。

如果进一步再增大管芯面积,管芯数目更少,那么就谈不上成品率了,因此对高集成度的电路来说,必须降低缺陷密度,对颗粒个数也要严格控制。

我们实验过在 16K DRAM 电路的硅片上,分别用不经过滤的高纯水和用 $1\mu\text{m}$ 膜过滤器过滤过的高纯水处理光刻片子,则光刻缺陷密度分别为 $279 \text{ 个}/\text{cm}^2$ 和 $25 \text{ 个}/\text{cm}^2$,若用 $0.2\mu\text{m}$ 的过滤器过滤的高纯水处理片子,则光刻缺陷密度下降到 $0.4 \text{ 个}/\text{cm}^2$ 。所以要控制颗粒的粒径。必须使其小至器件最小图形尺寸的 $1/5 - 1/10$,同时还要控制颗粒的浓度。图 1.1 示出大规模集成电路工艺对颗粒直径的要求。图 1.2 表示兆位电路中颗粒尺寸对不同的线宽产品的成品率的影响。图中,右上方斜线部分为工艺中引起成品率下降的微粒尺寸;中间部分为在某些工艺中引起成品率下降的微粒尺寸;左下方白色部分为微粒不影响部分。

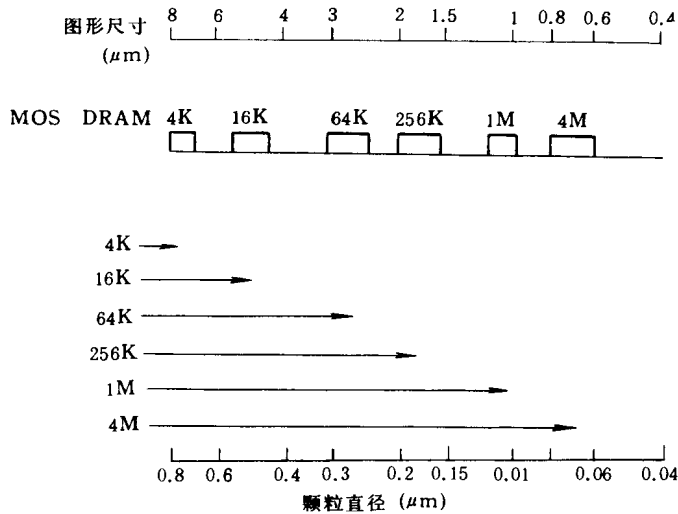


图 1.1 大规模集成电路工艺对颗粒直径的要求

集成电路工艺中使用的所有气体、试剂和水都含有颗粒,所以都应规定其中直径大于一定数值的颗粒含量。国外生产 1M 位的 SRAM(静态随机存储器),若管芯成品率要求 10%,则要求每步光刻时缺陷数小于 $0.05 \text{ 个}/\text{cm}^2$,如果是直径 6 英寸的硅片,则要求整个片子上大于 $0.2\mu\text{m}$ 的颗粒不得超过 140 个,对于 1M 位的 DRAM 工艺用高纯水,要求大于 $0.5\mu\text{m}$ 的颗粒小于 100 个/L,也就是说要求在每 mL 的高纯水中大于 $0.5\mu\text{m}$ 颗粒只有 0.1 个。

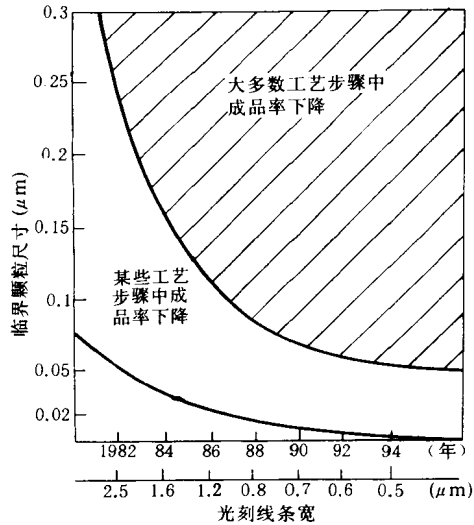


图 1.2 颗粒尺寸对成品率的影响^[9]

1.4.4 细菌

造成颗粒污染的另一个途径是细菌。这一点往往不被人们重视，菌类对纯水的影响很大，一般球菌的直径为 1—2 μm ，杆菌的大小因种类不同而异。一般为(1—4) μm ×(0.5—1.0) μm (长×宽)。死的细菌具有固体颗粒的性质。活的微生物具有附着于有机物表面的特性，极易在水中的离子交换树脂中生长繁殖，当在水流滞缓时及在贮水箱中湿度高而光线暗之处，菌类繁殖更加迅速，不仅会污染水质，严重时会造成滤芯堵塞，流量减少，压力增大，从而使供水系统不能正常工作。

当前，集成电路的集成度不断提高，元件间距极其微小，如果水中细菌附于表面上，即可成为良好的“导体”而大大降低器件的特性。

微生物虽种类繁多，但其组成是类似的，都含有电学活性的物质，可进入硅片而影响器件的电学性质。表 1.5 列出了菌类中无机物的含量^[10]，表 1.6 列出了菌类中的无机物成分。

表 1.5 菌类中的无机物成分(全灰分为 100%)

元 素	含 量 (%)		
	日本根霉菌属	青霉素氧化酶	可食摩拉克菌属
K	27.3	4.52	63.07
Na	12.9	7.98	0.38
Ca	—	26.72	1.75
Mg	1.42	8.56	1.77
P	28.7	25.01	26.13
Si	21.2	—	0.63
S	0.7	2.17	1.78
Cl	—	0.5	1.37
Al	—	20.62	—
Fe	1.84	4.52	2.00
Zn	0.18	—	—

现以表 1.6 中的结核菌为例说明细菌的影响。结核菌中的含磷(P)量达 40%以上,磷在硅片中是 n 型杂质。如图 1.3 所示。在 p 型硅片上生长着一层已形成图形的氮化硅(Si_3N_4)膜,在露出的硅晶体上沾染了细菌,若将此片于 1000°C 左右进行热处理,细菌中的杂质即向硅晶片内扩散,使 10^{17} 个原子/ mm^3 以上的低浓度的 p 型硅变为 n 型。

表 1.6 菌类中的无机成分

元 素	结 核 菌 (以氧化物全灰分为 100%)	贝克氏酵母菌 (以干燥菌体为 100%)
P	43.4	1.18—1.24
K	7.7	2.23
Na	11.6	0.15
Mg	5.7	0.15
Ca	9.7	0.038
S	22.8	—
Fe	微量	0.017
Cu	—	0.021
Mn	—	0.13

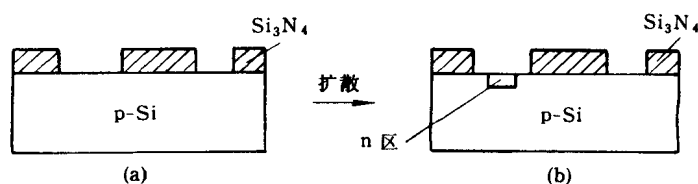


图 1.3 水中微生物的影响

当硅片表面存在几个微米至数百微米大小的微生物时,其影响如图 1.4 所示。由图 1.4(a)可见在 n 型硅片上生长着一层 SiO_2 膜,在用光刻方法将 SiO_2 膜的一部分腐蚀掉时,则如图 1.4(b)所示,因在腐蚀前微生物已在硅片某部分繁殖起来,当腐蚀时,该部分即起到掩膜的作用,使微生物下面的 SiO_2 膜保留下来。在下道工序,比如当用离子注入进行硼扩散时(图 1.4(c)),在最初微生物存在的区域即不能形成 p 型区域,另外还会使接触式光刻接触不良,这些就是微生物(包括颗粒)成为器件加工不良的主要原因。

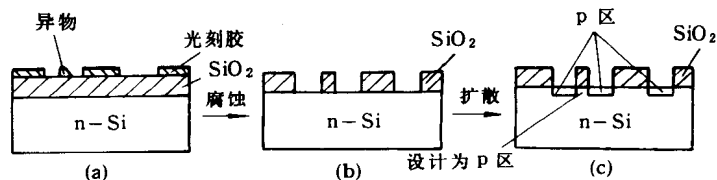


图 1.4 微生物形成异物的影响

我们实验了用不同细菌含量的水冲洗硅片,再用前述的工艺做成电容,测其漏电流,结果如表 1.7 所示。

表 1.7 用不同细菌含量的水清洗硅片对 pn 结漏电的影响 (测试条件:12V)

细菌含量(个/mL)	漏电[A/(100 μ m) ²]
<10	(1-5) $\times 10^{-9}$
80-190	(2-5) $\times 10^{-8}$
0(用紫外灯杀菌并经超滤的水)	10 ⁻¹⁰ -10 ⁻¹²

1.4.5 硅酸根(包括 SiO₂)及非金属 F⁻, Cl⁻ 等

硅酸根能引起磷硅玻璃发雾, 阈值电压变化, 在等离子刻蚀时, SiO₂ 也会因之造成颗粒污染, 形成缺陷。非金属 F⁻, Cl⁻ 等则影响外延层错以及化学气相淀积钝化层的质量。在外延工艺中, 若硅片清洗不干净。在每平方厘米硅片上残留 10¹⁶ 到 10¹⁷ 个氟离子时, 外延层错就会增加, Cl⁻ 的沾污会使钝化层发脆。使 CVD 法(化学汽相淀积)生长的 Si₃N₄、多晶硅、SiO₂ 层不均匀而硅片有“发花”现象, 膜的质量变坏。

1.4.6 TOC(总有机碳)杂质

有机物在硅片的表面可分解成水气等物质, 使硅片局部氧化速度增加, 从而可增加氧化层厚度 60Å 左右, 使氧化层变得不均匀。

1.5 高纯水中有害杂质的去除

众所周知, 水中的各种阴、阳离子, 可用电渗析法、反渗透法及离子交换树脂技术等去除; 水中的颗粒一般可用超过滤、膜过滤等技术去除; 水中的细菌, 目前国内多采用加药或紫外灯照射或臭氧杀菌的方法去除, 水中的 TOC 则一般用活性炭、反渗透处理, 但 TOC 很难降到小于 20 μ g/L。下面就降低 TOC 以及杀菌新工艺分别叙述。

1. 高纯水中五类有害杂质的相对含量^[11]

表 1.8 示出了五种杂质在水中的相对含量百分比。由表可见, TOC 的污染占 90% 以上, 而对于制水的人来说, 对 TOC 的控制往往重视不够。水中的 TOC 含量高会影响器件的性能。这一点人们往往也重视不够。实验证明 TOC 高时, 栅氧化缺陷密度增加(图 1.5)^[8,12]。

表 1.8 高纯水中五类杂质相对含量

	典型值	(μ g/L)	相对含量(%)
颗粒	100 个/100mL	1.5 $\times 10^{-3}$	~0
细菌	6 个/100mL	3.0 $\times 10^{-5}$	~0
SiO ₂	5ppb	5	4.8
无机物	2ppb	2	1.8
TOC	100ppb	100	93.4

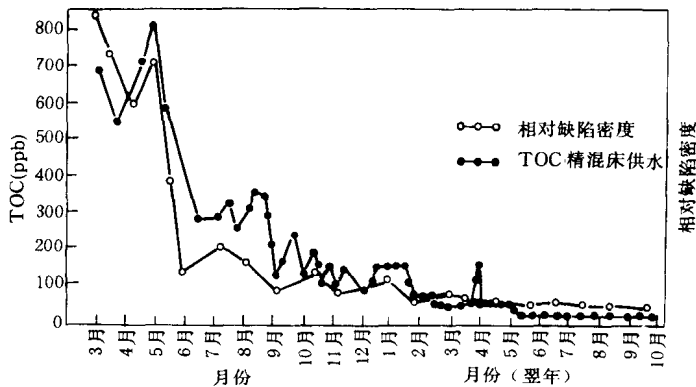


图 1.5 栅氧化缺陷密度与 TOC 的关系

2. TOC 的来源和降低方法

水中的 TOC 主要来源于以下几个方面：

源水：地表水中 TOC 含量很高，一般在 1—4mg/L 或更高，难于用其制备 TOC < 50μg/L 的纯水。

脱气塔：有许多地区的源水中含 HCO₃⁻ 或 CO₂ 高，必须进行脱气处理，而脱气塔多数与大气接触，大气中的 TOC 含量高。

阴离子交换树脂污染：国内外均采用复床和混床系统脱盐，阴离子交换树脂本身会使 TOC 增加。

PVC 焊接：大部分水系统管材都采用 PVC (聚氯乙烯) 材料，用焊条焊接，PVC 材料及焊料均会引进 TOC 污染。

在纯水系统中采取一些措施，能降低 TOC (< 20μg/L)，图 1.6 给出采取 TFC (复合膜) 反渗透；PVDF (聚偏二氟乙烯) 管道；185nm 的紫外灯照射等方法将 TOC 由 800μg/L 下降到 < 20μg/L 的示例。

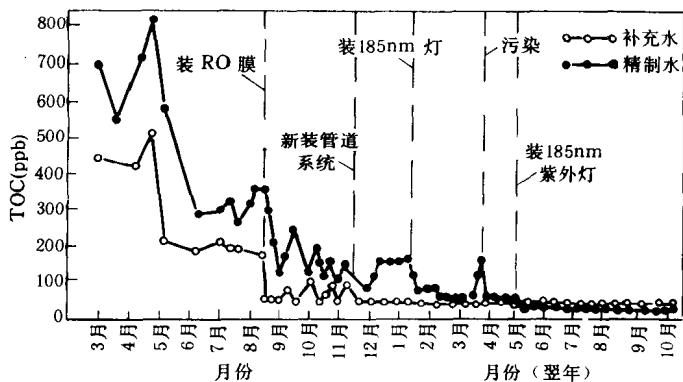


图 1.6 采取不同措施后 TOC 值降低的情况

由图 1.6 可以看出，用 TFC 膜的反渗透处理水，其 TOC 值可由 800μg/L 下降到约